

## Bibliographic Information

**Preparation of N-(cyanoalkyl)-(cyanoimino or nitroimino)-N-containing heterocycles as insecticides.** Shiokawa, Kozo; Tsuboi, Shinichi; Sasaki, Akitaka; Moriie, Koichi; Hattori, Yumi; Shibuya, Katsuhiko. (Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1988), 12 pp. CODEN: JKXXAF JP 63307857 A2 19881215 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 87-142150 19870609. CAN 111:97258 AN 1989:497258 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

## Patent Family Information

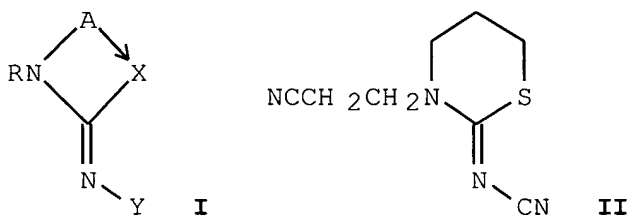
Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 63307857	A2	19881215	JP 1987-142150	19870609
JP 09040643	A2	19970210	JP 1996-214107	19870609

## Priority Application

JP 1987-142150 19870609

## Abstract

The title heterocycles [I; R = cyanoalkyl; A = (un)substituted satd. C2-3 hydrocarbon bivalent radical or unsatd. C2-3 hydrocarbon bi- or trivalent radical; the arrow between A and X denoting a mono- or bivalent bond; X = NH, N, O, S, CH, CH<sub>2</sub>; Y = cyano, NO<sub>2</sub>; provided that when X = NH, A = (un)substituted satd. C2-3 hydrocarbon bivalent radical or when X = N, A = (un)substituted unsatd. C2-3 hydrocarbon trivalent radical and bivalent bond between A and X] were prepd. as insecticides. A mixt. of 2-(cyanoimino)tetrahydro-1,3-thiazine and NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and MeCN was refluxed 4 h with stirring to give the N-cyanoethylated deriv. II. II at 40 ppm controlled 100% of organophosphorus-resistant Nephrotettix cineticeps.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-307857

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)12月15日

C 07 D 207/22

A 01 N 43/78

43/86

C 07 D 211/84

1 0 2

7242-4C

F-7215-4H

7215-4H

6761-4C

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑬ 発明の名称 シアノアルキル-ヘテロ環式化合物及び殺虫剤

⑭ 特 願 昭62-142150

⑮ 出 願 昭62(1987)6月9日

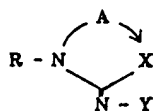
⑯ 発 明 者 塩 川 紘 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原210-6  
 ⑯ 発 明 者 坪 井 真 一 東京都日野市平山3-26-1  
 ⑯ 発 明 者 佐々木 昭 孝 東京都日野市東平山1-7-3  
 ⑯ 発 明 者 盛 家 晃 一 東京都台東区上野5-7-11  
 ⑯ 発 明 者 服 部 ゆ み 東京都八王子市小比企町598  
 ⑯ 発 明 者 渋谷 克 彦 東京都八王子市並木町39-15  
 ⑰ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂  
 最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 シアノアルキル-ヘテロ環式化合物及び殺虫剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 式：



式中、Rはシアノアルキル基を示し、

Aは、任意に置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくは、任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」は、1価又は2価を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そして

Yはシアノ基又はニトロ基を示す、

ここで、XがNHを示すとき、Aは任意に置換さ

れていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示し、且つAとXとの結合手「→」は2価を示す、

で表わされるシアノアルキル-ヘテロ環式化合物。

(2) Rが炭素数1～5のアルキルを有するシアノアルキルを示し、Aがアルキル置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくは、アルキル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」が1価又は2価を示し、XがNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そしてYがシアノ又はニトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aがアルキル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aがアルキル置換されてい

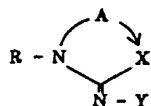
てもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示す特許請求の範囲第(1)項記載の化合物。

(3) Rが炭素数1～3のアルキルを有するシアノアルキルを示し、Aがメチル置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくはメチル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」が1価又は2価を示し、XがNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そしてYがシアノ又はニトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aがメチル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aがメチル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示す特許請求の範囲第(1)項記載の化合物。

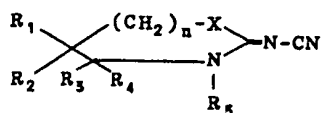
(4) 式：



### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、シアノアルキル-ヘテロ環式化合物、その製法及びその殺虫剤としての利用に関する。

本願出願日前公知の特開昭48-91064号公報には、下記一般式で表わされる化合物が記載されており、該化合物が、殺菌性、抗糖尿病性、ビールス鎮静性および利尿性の活性物質製造における中間物質として有用である旨、記載されている。



(式中、基R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子または1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基、…………、

R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素原子、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基、…………、

R<sub>5</sub>は、水素原子、1ないし6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状低級アルキル基、2ない

式中、Rはシアノアルキル基を示し、

Aは、任意に置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくは、任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」は、1価又は2価を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そして

Yはシアノ基又はニトロ基を示す、

ここで、XがNHを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

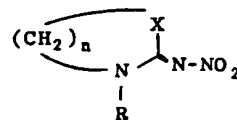
XがNを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示し、且つAとXとの結合手「→」は2価を示す、

で表わされるシアノアルキル-ヘテロ環式化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

し3個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、ハロゲン原子、/または2個の炭素原子を有する低級アルキルまたはアルコキシ基によつて任意にモノ-またはジ-置換されたフェニル基、ハロゲン原子によつて任意にモノ置換されたベンジルまたはフェネチル基を表わす…………、

Xは酸素またはイオウ原子またはその鹽素原子が1ないし4個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基またはベンジルまたは任意に置換されるイミノ基であり、かつnは0または1に等しい)

同じく、英国特許出願公告第2055796-A号には、下記式で表わされる化合物が殺虫活性を有する旨、記載されている。



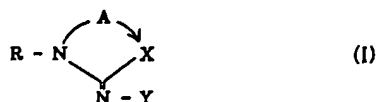
(式中、Xは、NH-、-N(アルキル)-、-S-又は-CH<sub>2</sub>-、

R は水素、アルキル又はアルキルカルボニルとして

n は2又は3を示し、R が水素又はX が-NH-の場合、その互変異性を有する)

この度、本発明者等は下記式(I)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物を見出した。

式：



式中、R はシアノアルキル基を示し、

A は、任意に置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくは、任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

A と X との結合手「→」は、1価又は2価を示し、

X はNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そして

Y はシアノ基又はニトロ基を示す。

Hal はハロゲン原子を示す、

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、前記式(I)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

製法b): [式(I)中、A が任意に置換されていても

よい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、X がO又はSを示す場合、AをA'とし、XをX'とする]

式：



式中、R、A'及びX'は前記と同じ、

で表わされる化合物と、

式：



式中、Yは前記と同じ、そして

Bはメチルチオ基又はアミノ基を示す、

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

ここで、XがNHを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示し、且つAとXとの結合手「→」は2価を示す。

本発明式(I)の化合物は例えば下記の方法により合成できる。

製法a):

式



式中、A、X及びYは前記と同じ、で表わされる化合物と、

式



式中、Rは前記と同じ、そして

式



式中R、A'、X'およびYは前記と同じ、で表わされるシアノアルキル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

本発明式(I)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物は、強力な殺虫作用を示す。

本発明によれば、式(I)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物は意外にも、驚くべきことには、例えば前掲の刊行物記載の化合物に比較し、実質的に極めて卓越した殺虫作用を現わす。

本発明式(I)の化合物に於いて、好ましくは、

Rは、炭素数1～5のアルキルを有するシアノアルキルを示し、

Aはアルキル置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくは、アルキル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和

炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」は1価又は2価を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そして

Yはシアノ又はニトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aはアルキル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aはアルキル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示す。

更には、式(I)に於いて、特に好ましくは、

Rは炭素数1～3のアルキルを有するシアノアルキルを示し、

Aはメチル置換されていてもよい炭素数2～3の飽和炭化水素鎖の2価の基、若しくはメチル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」は1価又は2価を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH<sub>2</sub>を示し、そ

して

Yはシアノ又はニトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aはメチル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aはメチル置換されていてもよい炭素数2～3の不飽和炭化水素鎖の3価の基を示す。

そして本発明式(I)の化合物の具体例としては、等には下記の化合物を例示できる。

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン、

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノチアゾリジン、

3-(2-シアノエチル)-2-ニトロイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノオキサゾリジン、

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-オキサジン、

1-(2-シアノエチル)-2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン、

1-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノ-1,2-ジヒドロピリジン、

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノチアゾリジン、

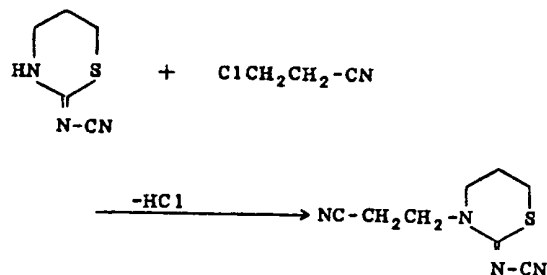
3-(3-シアノプロピル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン、

1-(3-シアノプロピル)-2-ニトロイミノピロリジン、

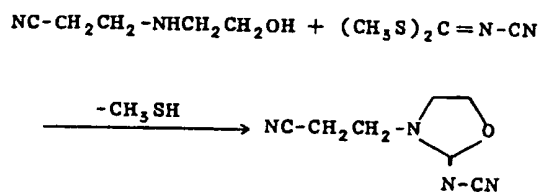
1-(3-シアノプロピル)-2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリミジン。

製法a)に於いて、原料として、例えば、2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジンと、3-クロロプロピオニトリルとを用いると、下記の反応式で表わされる。

(以下余白)



製法b)に於いて、原料として例えば3-(2-ヒドロキシエチル)アミノプロピオニトリルと、ジメチルN-シアノジチオイミノカーボネートとを用いると、下記の反応式で表わされる。



上記製法a)に於いて、原料である式(II)の化合物は前記、A、X及びYの定義に基づいたものを添

味する。

式Ⅳ)に於いて、A、X及びYは好ましくは、前記の好ましい定義と同義を示す。

式Ⅳ)の化合物は、有機化学の分野ですでに文献公知のものであり、その具体例としては、

2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン、

2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-オキサジン、

2-ニトロイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン、

2-ニトロイミノチアゾリジン、

2-シアノイミノチアゾリジン、

2-シアノイミノピロリジン、

2-シアノイミノピペリジン、

2-ニトロイミノピロリジン、

2-ニトロイミノピペリジン、

2-シアノアミノチアゾリン、

2-ニトロアミノピリジン

等を例示できる。

一)、72巻、18/4~18/5頁又は、J. Pharm. Sci. (ジャーナル オブ ファーマシユーティカルサイエンス)、59巻、1350~1352頁等に記載される公知化合物を包含する。

その具体例としては、例えば、

3-(2-メルカプトエチル)アミノプロピオニトリル、

3-(2-ヒドロキシエチル)アミノプロピオニトリル

等を例示できる。

製法b)に於いて、同様に原料である式Ⅳ)の化合物は公知のものであり、その具体例としては、

ジメチルN-シアノイミノジチオカーボネート、  
ニトログアニジン、

N-ニトロS-メチルイソチオウレア

を例示できる。

上記製法a)の実施に際しては、適当な希釈剤としてすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

かかる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によつては塩

同様に、製法a)の原料である式Ⅳ)の化合物は、前記R及びHalの定義に基づいたものを意味する。

式Ⅳ)に於いて、Rは、好ましくは、前記の好ましい定義と同義を示し、Halは好ましくは、クロール又はブロムを示す。

式Ⅳ)の化合物は、有機化学の分野でよく知られたものであり、その具体例としては、

2-クロロアセトニトリル、

3-クロロプロピオニトリル

等を例示できる。

上記製法b)に於いて、原料である式Ⅳ)の化合物は、前記、R、A<sup>1</sup>及びX<sup>1</sup>の定義に基づいたものを意味する。

式Ⅳ)に於いて、R、A<sup>1</sup>及びX<sup>1</sup>は好ましくはRについては、前記の好ましい定義と同義を示し、A<sup>1</sup>及びX<sup>1</sup>については、夫々、前記A及びXの好ましい定義中のそれぞれに対応する定義と同義を示す。

式Ⅳ)の化合物は、例えばJ. Am. Chem. Soc. (ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ

集化されてもよい)例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ペンセン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライドおよびトリクロロエチレン、クロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基類例えば、ナトリウムハイドライド、カリウムハイドライド等の水素化物、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、及びトリエチルアミン等の三級アミンをあげることができる。

上記製法a)は、広い温度範囲内において実施す

ることができ、一般には、約0℃～約100℃、好ましくは約10℃～約80℃の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

上記製法a)を実施するに当つては、例えば、式Ⅲの化合物ノモルに対し、塩基として、ナトリウムハイドライドを、約1/10倍～1/2倍モル量、式Ⅳの化合物を等モル量～約1/2倍モル量、好ましくは等モル量～約1/10倍モル量を、不活性溶媒、例えばジメチルホルムアミド中で反応させることにより、目的の化合物を得ることができる。

上記製法b)の実施に際しては、適当な希釈剤として、製法a)で例示したと同様のすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

上記製法b)は、広い温度範囲内において実施することができ、たとえば、約0℃～約100℃の間好ましくは約30℃～約80℃の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*)、オオニシユウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctomaculata*)、トビイロムナボソコメツキ (*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)、コロラドポテトビートル (*Leptinotarsa decemlineata*)、ジアプロテイカ (*Diabrotica* spp.)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus brunneus*)；鱗翅目虫、例えば、

マイマイガ (*Lymantria dispar*)、ウメケムシ (*Malacosoma neustria*)、アオムシ (*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ヨトウ (*Mamestra brassicae*)、ニカメイチユウ (*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ (*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ (*Ephestia cautella*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、コドリナ (*Carpocapsa*

上記製法b)を実施するに当つては、例えば式Ⅳの化合物ノモルに対し、式Ⅴの化合物を等モル量～約1/2倍モル量、好ましくは等モル量～約1/10倍モル量、不活性溶媒、例えばアルコール（例えば、メタノール、エタノール）溶媒中で、メルカプタン及び／又はアンモニアの発生を止むまで、反応させることによつて、目的の新規化合物を得ることができる。

本発明の式Ⅰ化合物は、強力な殺虫作用を現わす。従つて、それらは、殺虫剤として、使用することができる。そして本発明の式Ⅰ活性化合物は、栽培植物に対し、薬害を与えることなく、有害昆虫に対し、的確な防除効果を発揮する。また本発明化合物は広範な種々の害虫、有害な吸液昆虫、かむ昆虫およびその他の植物寄生害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの駆除撲滅のために適用できる。

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、鞘翅目害虫、例えば

pomonella)、カブラヤガ (*Agrotis fucosa*)、ヘチミツガ (*Galleria mellonella*)、コナガ (*Plutella maculipennis*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*)；半翅目虫、例えば

ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum pseudobrassicae*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*)、アオカメムシ (*Nezara* spp.)、トコジラミ (*Cimex lectularius*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、キジラミ (*Psylla* spp.)；

直翅目虫、例えば

チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ



( *Gryllotalpa africana* )、バツタ ( *Locusta migratoria migratorioides* ) ;

等翅目虫、例えば、

ヤマトシロアリ ( *deucotermes speratus* )、

イエシロアリ ( *Coptotermes formosanus* ) ;

双翅目虫、例えば、

イエバエ ( *Musca domestica* )、ネツタイシマカ ( *Aedes aegypti* )、タネバエ ( *Hylemia platura* )、アカイエカ ( *Culex pipiens* )、シ

ナハマダラカ ( *Anopheles sinensis* )、コガタアカイエカ ( *Culex tritaeniorhynchus* )、等を挙げることができる。

更に、獣医学の医薬分野においては、本発明の新規化合物を種々の有害な動物寄生虫 ( 内部および外部寄生虫 )、例えば、昆虫類およびぜん虫に対して使用して有効である。このような動物寄生虫の例としては、以下の如き害虫を例示することができる。

昆虫類としては例えば、

ウマバエ ( *Gastrophilus* spp. )、サシバエ

( *Stomoxys* spp. )、ハジラミ ( *Trichodectes* spp. )、サシガメ ( *Rhodnius* spp. )、イヌノミ ( *Ctenocephalides canis* )

等を挙げることができる。

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対する殺虫作用を有する物質として殺虫剤と呼ぶことがある。

本発明の式(I)活性化合物は通常 of 製剤形態にすることができる。そして斯る形態としては、液剤、エマルジョン、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤 - 天然及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤 ( 例えば燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん並びにコイル )、そしてULV [ コールドミスト ( cold mist )、ウォームミスト ( warm mist ) ] を挙げることができる。

これらの製剤は公知の方法で製造することができる。斯る方法は、例えば、活性化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希

釈剤、又は担体、場合によつては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて、混合することによつて行なうことができる。展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶液は、また補助溶媒として使用することができる。

液体希釈剤又は担体の例としては、たとえば、芳香族炭化水素類 ( 例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等 )、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類 ( 例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等 )、脂肪族炭化水素類 [ 例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類 ( 例えば、鉱油留分等 ) ]、アルコール類 ( 例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等 )、ケトン類 ( 例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等 )、強極性溶媒 ( 例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等 ) そして水も挙げることができる。

液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスで

あり、その例としては、例えばブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

固体希釈剤としては、土壌天然鉱物 ( 例えば、カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリ<sup>ロ</sup>ナイト、又は珪藻土等 )、土壌合成鉱物 ( 例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等 ) を挙げることができる。

粒剤のための固体担体としては、粉砕且つ分別された岩石 ( 例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等 )、無機及び有機物粉の合成粒、そして細粒体又は有機物質 ( 例えば、おがくず、ココヤシの実のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等 ) を挙げることができる。

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤 [ 例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル ( 例えば、アルキルアリーールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、ア

ルキル硫酸塩、アリースルホン酸塩等)」、アルブミン加水分解生成物を挙げるができる。

分散剤としては、例えばリグニンサルファイト懸液そしてメチルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができ、斯る固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー(例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等)を挙げるができる。

着色剤を使用することもでき、斯る着色剤としては、無機顔料(例えば酸化鉄、酸化チタンそしてプルシアンブルー)、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量要素を挙げるができる。

該製剤は、例えば、前記活性成分を0.1~95重量%、好ましくは0.5~90重量%含有することができる。

例えば0.0000001~100重量%であつて、好ましくは0.0001~1重量%である。

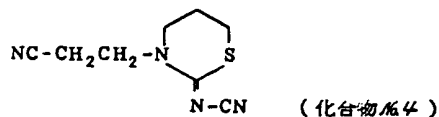
本発明式(I)化合物は、使用形態に適合した通常の方法で使用することができる。

衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用される際には活性化合物は、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性はもちろんのこと、木材及び土壌における優れた残効性によつて、きわだたされている。

次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

製造実施例：

実施例1



2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン(1.4g)、3-クロロプロピオニトリル(0.9

本発明の式(I)活性化合物は、それらの商業上、有用な製剤及び、それらの製剤によつて調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺センチウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として、利用することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、微生物より生産される殺虫性物質を挙げるができる。

更に、本発明の式(I)活性化合物は、共力剤との混合剤としても、利用することができ、斯る製剤及び、使用形態は、商業上有用なものを挙げるができる。該共力剤は、それ自体、活性である必要はなく、活性化合物の作用を増幅する化合物である。

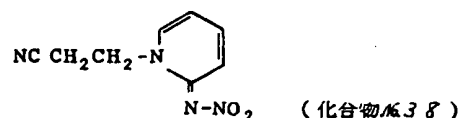
本発明の式(I)活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で、変えることができる。

本発明の式(I)活性化合物の使用上の濃度は、例

g)、炭酸カリウム(1.4g)、アセトニトリル(30ml)の混合物を撈拌しながら、4時間還流する。反応後アセトニトリルを減圧で留去し、残渣にジクロロメタンを加え、水及び1%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する。ジクロロメタン層を乾燥後、濃縮すれば、目的物は結晶となり、沈澱するので、濾過し、少量のエーテルで洗い乾燥し、目的の3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン(1.2g)が得られる。

mp. 85~88℃

実施例2

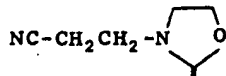


2-ニトロアミノピリジン(2.8g)、3-クロロプロピオニトリル(1.8g)、トリエチルアミン(2.2g)、エタノール(50ml)の溶液を撈拌しながら、3時間還流させる。エタノールを

減圧で留去後、残渣に水を加え、ジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層を水及び1%塩酸で洗浄後、乾燥する。ジクロロメタンを濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、目的の1-(2-シアノエチル)-2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン(0.8g)が得られる。

mp. 136~140℃

### 実施例3



N-CN (化合物10)

3-(2-ヒドロキシエチル)アミノプロピオニトリル(1.1g)及びジメチルN-シアノジチオイミノカーボネート(1.5g)のエタノール(25ml)溶液を3日間還流する。続いて、エタノールを減圧で、約2/3濃縮し、放冷すると、目的物は結晶として、沈殿するので、濾過し、少量のエタノールで洗い乾燥すると、目的の3-(2

-シアノエチル)-2-シアノイミノオキサゾリジン(0.7g)が得られる。

mp. 100~102℃

実施例1~3と同様の方法により製造される本発明式(1)の化合物を、実施例1~3の化合物とともに下記第1表に示す。

(以下余白)

化合物	R	-A-	X	Y	mp. / 45~145℃
1	NC-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-CN	mp. 145~148℃
2	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-CN	mp. 82~86℃
3	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-CN	mp. 63~68℃
4	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	-CN	mp. 83~88℃
5	NC-CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	-CN	mp. 140~145℃
6	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{-} \end{array}$	S	-CN	
7	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	-CN	
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NC-CH}_2\text{CCH}_2\text{-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	-CN	
9	NC-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	O	-CN	mp. 100~102℃
10	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	O	-CN	
11	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	O	-CN	
12	NC-CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	O	-CN	
13	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	O	-CN	mp. 110~112℃
14	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	O	-CN	
15	NC-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	-CN	

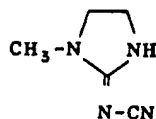
化合物名	R	-A→	X	Y	
16	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	-CN	mp. 159~162.5°C
17	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	-CN	
18	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>2</sub>	-CN	
19	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>2</sub>	-CN	
20	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-NO <sub>2</sub>	mp. 103~105°C
21	NC-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-NO <sub>2</sub>	
22	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-NO <sub>2</sub>	
23	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	S	-NO <sub>2</sub>	
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NC}-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-NO <sub>2</sub>	
25	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{X側}) \end{array}$	S	-NO <sub>2</sub>	
26	NC-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	O	-NO <sub>2</sub>	
27	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	O	-NO <sub>2</sub>	
28	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	O	-NO <sub>2</sub>	
29	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	O	-NO <sub>2</sub>	
30	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	
31	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	
32	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	

化合物名	R	-A→	X	Y	
33	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NC}-\text{CH}- \end{array}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-CN	
34	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{X側}) \end{array}$	S	-CN	
35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NC}-\text{CHCH}_2- \end{array}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-CN	
36	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	-CN	
37	NC-CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-CH=	CH	-NO <sub>2</sub>	mp. 136~140°C
38	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-CH=	CH	-NO <sub>2</sub>	
39	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-CH=	CH	-CN	
40	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}= \end{array}$	CH	NO <sub>2</sub>	mp. 196~197.5°C
41	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-	O	NO <sub>2</sub>	
42	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-	S	NO <sub>2</sub>	
43	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-	S	CN	
44	NC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH=CH-	NH	NO <sub>2</sub>	
45	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-CH=	N	CN	
46	NC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH=CH-CH=	N	NO <sub>2</sub>	

生物試験例：

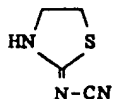
比較化合物

C - 1 :



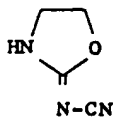
(特開昭48-91064号記載)

C - 2 :



(同 上)

C - 3 :



(同 上)

希釈した。

試験方法：

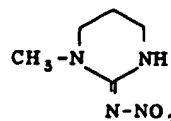
直径 / 2 cm のポットに植えた草丈 / 10 cm 位の稲に、上記のように調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液を / ポット当り / 10 ml 散布した。散布薬液を乾燥後、直径 7 cm、高さ / 4 cm の金網をかぶせ、その中に有機リン剤に抵抗性を示す系統のツマグロヨコバイの雌成虫を 30 頭放ち、恒温室に置き 2 日後に死虫数を調べ殺虫率を算出した。

代表例をもつてその結果を第 2 表に示す。

第 2 表

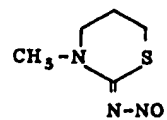
化合物名	有効成分濃度 ppm	殺虫率 %
2	40	100
4	40	100
20	40	100
比較		
C - 1	200	55
C - 2	200	90
C - 3	200	65
C - 4	200	40
C - 5	200	50

C - 4 :



(英国出願公告第 2055796 号記載)

C - 5 :



(同 上)

実施例 4 (生物試験)

有機リン剤抵抗性ツマグロヨコバイに対する試験

供試薬液の調製

溶 剤：キシロール 3 重量部

乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニル  
エーテル / 重量部

適当な活性化合物の調合物を作るために活性化合物 / 重量部を前記量の乳化剤を含有する前記量の溶剤と混合し、その混合物を水で所定濃度まで

実施例 5

有機リン剤、及びカーバメート剤抵抗性モモアカアブラムシに対する試験

試験方法：

直径 / 5 cm の紫莢鉢に植えた高さ約 20 cm ナス苗 (真黒長ナス) に飼育した有機リン剤、及びカーバメート剤抵抗性モモアカアブラムシを / 苗当り約 200 頭接種し、接種 / 日後に、実施例 4 と同様に調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液をスプレーガンを用いて、充分量散布した。散布後 28 度の温室に放置し、散布 24 時間後に殺虫率を算出した。尚、試験は 2 回反復で行った。

その結果を第 3 表に示す。

(以下余白)

第 3 表

化合物名	有効成分濃度 ppm	殺虫率 %
2	200	100
4	200	100
比 較		
C - 1	1000	18
C - 2	1000	20
C - 3	1000	16
C - 4	1000	58
C - 5	1000	64

出 願 人    日本特殊農業製造株式会社  
代 理 人    川 原 田    一    穂

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 4

C 07 D 233/44  
233/52  
233/88  
239/20  
263/28  
263/48  
265/06  
265/08  
283/02

識別記号

庁内整理番号

7624-4C  
7624-4C  
7624-4C  
6529-4C  
7624-4C  
7624-4C  
7624-4C  
7624-4C  
7330-4C